

⑤日本分類

62 C 23

20 A 2

日本国特許庁

⑩特許出願公告

昭45—8145

⑩特許公報

④公告 昭和45年(1970)3月23日

発明の数 1

(全6頁)

1

⑤圧電磁器組成物

①特 願 昭41—135

②出 願 昭40(1965)12月27日

③発明者 山中逢央

門真市大字門真1006松下電器
産業株式会社内

同 永瀬鉦臣

同所

④出 願 人 松下電器産業株式会社
門真市大字門真1006

代 表 者 松下正治

代 理 人 弁理士 中尾敏男

図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例において使用される材料の組成物、第2図は同実施例における抗折強度特性を示す曲線図である。

発明の詳細な説明

本発明は窯業的方法で磁器体に焼結した後、直流電圧を印加することにより電気的に活性化し得て、その残留圧電気特性を利用できる窯業的組成に関するものである。

その含有元素としては酸化物の形PbO, MgO, Nb₂O₅, TiO₂, ZrO₂, La₂O₃からなる。

この組成物の具体的応用例としてたとえば機械的エネルギーを電気的エネルギーに変換するピクアップ、マイクロホンなどのごときもの、または電気的エネルギーを機械的エネルギーに変換する超音波発生用振動子、フィルターのような電気共振子のごとき使用に好適な全く新規な強誘電性磁器組成物を提供するものである。

かような目的に使用される変換素子材として従来までロツシエル塩、燐酸二水素カリなどの結晶と窯業製品としてはチタン酸バリウム、ジルコンチタン酸鉛、およびニオブ酸ナトリウムなどの多結晶の強誘電性物質が知られている。これらの内で前者の結晶物質は一般に水溶性であり高温にさ

2

らすことによりその結晶水を放出するなど、耐湿耐熱性に乏しいため工業的応用面での制約を受ける欠点がある。また窯業的多結晶磁器組成物においてもチタン酸バリウム磁器は電気、機械結合係数が小さく、またキュリー温度が低いため使用温度が低温域に限られる。ジルコンチタン酸鉛磁器はキュリー温度が高いため高温まで使用しうるが不純物を添加、変性しない純粋な固溶体磁器の生成は焼成時の酸化鉛の蒸発が激しいため均質かつ密な磁器の工業的製造は概して困難なものであり、さらにその結合係数はチタン酸バリウムよりわずかに高い程度のものであつた。その他ニオブ酸ナトリウムはキュリー温度は比較的高いが結合係数が小さくかつ耐湿性が悪いなどの欠点があつた。

以上のように従来の素材は何らかの点で欠点をもつものであつた。

本発明は上記欠点を除去し耐熱耐水性の良好な素材を提供するもので $Pb(Mg^{1/3} \cdot Nb^{2/3})O_3 - PbTiO_3 - PbZrO_3$ の三成分固溶体から成る主成物にその1部をLa₂O₃で置換して成ることを特徴とするものである。

$Pb(Mg^{1/3} \cdot Nb^{2/3})O_3 - PbTiO_3 - PbZrO_3$ の三成分系固溶体はそれ自体すぐれた性質をもつものであるが、そのPbO成分の1部をLa₂O₃で置換することにより誘電率が更に高くなり、電気・機械結合係数が大きくなる。また焼結を一層良好なものにすることができ、第2図に示すように抗折強度を高めることができた。

この磁器体を製造するにあつては前記酸化物の混合物を用いるが、必要に応じてはPbOはPb₃O₄、MgOはMgOO₂のごとく過酸化物、炭酸塩などのように加熱して酸化物に分解する化合物の状態のものまたはそれら酸化物相互の化合物の状態のものを原料に用いることができる。

以上本発明を実施例により説明する。

実施例

本発明の磁器を作るには化学的純度98%以上

の酸化物または炭酸塩を出発原料に用い、次表に示したそれぞれの配合組成になるよう秤量し、ゴム内張りをしたボールミルに入れ17時間湿式混合を行い均一な混合物とする。乾燥後900℃で2時間予備焼成を行い次いでこれをボールミルで17時間湿式粉碎する。乾燥後粉碎物に少量の水を加えて整粒したものを圧力700kg/cm²で直径20mm厚さ2mmの円板に成型し、表中に記載の組成に応じた温度で45分間保持し完成磁器体に焼成する。この場合僅かな酸化鉛の蒸発を防止するために公知のアルミナルツボの密閉容器中で焼成を行つた。焼成後試料を厚さ1mmの薄円板に研磨後円板の両面に市販の銀電極を塗布し焼付ける。

次いで試料をシリコンオイル中に浸せきして100℃で4KV/mmの直流電界を1時間印加後30分間電界冷却する方法で分極を行つた。

本発明による磁器の配合組成および誘電的圧電性質を示す。圧電的性質の測定はJ・R・Eの伝送線路法で行つた。なお測定値は測定試料3~4個の内平均値に近い試料の値を示した。また表中の記号の意味は次の通りである。

F・T 焼成温度(℃)

ϵ 誘電率 (1Kc/sec, 20℃ 温度 50%)

$\tan \delta$ 誘電正接 (1Kc/sec, 20℃ 温度 50%)

Kp 径方向結合係数(%)

R 共振時の等価抵抗(Ω)

表には比較のために本発明によるXPb(Mg^{1/8}Nb^{2/8})O₃-ZPbTiO₃系(ただしX=75.0~2.5, Y=47.5~24.0, Y=60.0~0.01, X+Y+Z=100モル%)の代表組成についての実験結果とあわせて本発明の実施例であるPb原子の一部をLa^{2/8}で置換した場合の諸特性を示した。

試料No.14~17は13と同じ(Mg^{1/8}Nb^{2/8}):Ti:Zrモル比(すなわち0.125:0.435:0.44)を持つ基本組成物でPbを(La^{2/8})で置換したもので高い誘電率を示し、径方向結合係数は置換量が多くなるに従い増加し或る程度以上になると徐々に減少する。ピークでは基本組成13の49.6%から68.5%になる。共振抵抗はこれとは逆の現象を示し、21.3 Ω から16.3 Ω に減少している。試料No.19~26は18と同じ(Mg^{1/8}Nb^{2/8}):Ti:Zrモル比(すなわち0.375:0.375:0.25)を持つ基本組成物でPbを(La^{2/8})で1~20モル%置換したものである。置換によつて基本組成18に比べて非常に高い誘電率を示し径方向結合係数も置換量が比較的小さい場合は増加し、さらに多くなると幾分低下を伴うが、この値はまだ充分大きく圧電的利用価値のあるものである。

試料No.38, 39, 44, 46は非常に高い誘電率を示し、特にピックアップ用として出力の周波数特性の向上、トランジスタ化に非常に好適な組成物を提供することができる。以上のようにチタン酸鉛47.5~34.0モル%、ジルコン酸鉛60.0~1.0モル%を含む組成すなわち第1図の多角形A, B, C, D, Eに囲まれた範囲で(La^{2/8})で置換した組成は本発明の目的とするセラミックピックアップ用として実用価値のある径方向結合係数、誘電率および機械的強度の向上ができさらに焼成を容易にすることができた。

しかし、(La^{2/8})の置換量は20モル%以上では結合係数が非常に小さくなり圧電性磁器材料として使用するのには不適当となるので本発明から除かれる。

試料 No	図面 上の 記号	組 成	F · T ℃	ε	K p	R (Ω)	tanδ (%)	抗折強度 (kg/cm ²)
1		Pb _{1.00} (Mg ^{1/3} Nb ^{2/3}) _{0.50} Ti _{0.50} O ₈	1260	935	19.8	82.5	1.19	520
2		Pb _{0.98} (La ^{2/3}) _{0.02} (Mg ^{1/3} Nb ^{2/3}) _{0.50} Ti _{0.50} O ₈	1230	1273	20.1	78.7	1.18	610
3		Pb _{1.00} (Mg ^{1/3} Nb ^{2/3}) _{0.50} Ti _{0.50} Zr _{0.125} O ₈	1270	1865	44.3	22.4	1.33	872
4		Pb _{0.98} (La ^{2/3}) _{0.02} (Mg ^{1/3} Nb ^{2/3}) _{0.50} Ti _{0.50} Zr _{0.125} O ₈	1240	2415	45.5	20.6	1.34	950
5	A	Pb _{1.00} (Mg ^{1/3} Nb ^{2/3}) _{0.515} Ti _{0.485} Zr _{0.01} O ₈	1250	5215	38.5	57.2	1.71	621
6		Pb _{0.95} (La ^{2/3}) _{0.05} (Mg ^{1/3} Nb ^{2/3}) _{0.515} Ti _{0.485} Zr _{0.01} O ₈	1220	6930	42.8	42.3	1.07	935
7		Pb _{1.00} (Mg ^{1/3} Nb ^{2/3}) _{0.25} Ti _{0.50} Zr _{0.25} O ₈	1300	983	28.5	58.6	1.47	675
8		Pb _{0.98} (La ^{2/3}) _{0.02} (Mg ^{1/3} Nb ^{2/3}) _{0.25} Ti _{0.50} Zr _{0.25} O ₈	1280	1337	30.6	52.4	1.48	812
9		Pb _{1.00} (Mg ^{1/3} Nb ^{2/3}) _{0.375} O ₈	1300	1021	49.7	26.9	2.50	874
10		Pb _{0.98} (La ^{2/3}) _{0.02} (Mg ^{1/3} Nb ^{2/3}) _{0.25} Ti _{0.375} Zr _{0.375} O ₈	1280	1302	59.3	21.1	2.51	963
11	B	Pb _{1.00} (Mg ^{1/3} Nb ^{2/3}) _{0.05} Ti _{0.475} Zr _{0.475} O ₅	1270	1052	53.6	20.6	1.21	736
12		Pb _{0.97} (La ^{2/3}) _{0.03} (Mg ^{1/3} Nb ^{2/3}) _{0.05} Ti _{0.475} Zr _{0.475} O ₈	1240	1173	57.5	19.5	1.12	902
13		Pb _{1.00} (Mg ^{1/3} Nb ^{2/3}) _{0.125} Ti _{0.435} Zr _{0.44} O ₈	1290	1273	49.6	21.3	1.63	857
14		Pb _{0.99} (La ^{2/3}) _{0.01} (Mg ^{1/3} Nb ^{2/3}) _{0.125} Ti _{0.435} Zr _{0.44} O ₈	1270	1442	63.5	19.8	1.65	983
15		Pb _{0.98} (La ^{2/3}) _{0.02} (Mg ^{1/3} Nb ^{2/3}) _{0.125} Ti _{0.435} Zr _{0.44} O ₈	1250	1655	68.5	16.3	1.63	1071
16		Pb _{0.97} (La ^{2/3}) _{0.03} (Mg ^{1/3} Nb ^{2/3}) _{0.125} Ti _{0.435} Zr _{0.44} O ₈	1250	1526	57.5	20.5	1.51	1132
17		Pb _{0.95} (La ^{2/3}) _{0.05} (Mg ^{1/3} Nb ^{2/3}) _{0.125} Ti _{0.435} Zr _{0.44} O ₈	1250	1382	43.4	26.1	1.51	1206
18		Pb _{1.00} (Mg ^{1/3} Nb ^{2/3}) _{0.375} Ti _{0.375} Zr _{0.25} O ₈	1280	1730	47.9	19.2	2.18	782
19		Pb _{0.99} (La ^{2/3}) _{0.01} (Mg ^{1/3} Nb ^{2/3}) _{0.375} Ti _{0.375} Zr _{0.25} O ₈	1270	2170	67.2	13.8	2.11	905
20		Pb _{0.98} (La ^{2/3}) _{0.02} (Mg ^{1/3} Nb ^{2/3}) _{0.375} Ti _{0.375} Zr _{0.25} O ₈	1250	2450	63.3	15.6	2.11	1018
21		Pb _{0.97} (La ^{2/3}) _{0.03} (Mg ^{1/3} Nb ^{2/3}) _{0.375} Ti _{0.375} Zr _{0.25} O ₈	1250	2780	62.2	15.5	2.17	1102
22		Pb _{0.95} (La ^{2/3}) _{0.05} (Mg ^{1/3} Nb ^{2/3}) _{0.375} Ti _{0.375} Zr _{0.25} O ₈	1250	3030	59.3	13.9	2.04	1155
23		Pb _{0.93} (La ^{2/3}) _{0.07} (Mg ^{1/3} Nb ^{2/3}) _{0.375} Ti _{0.375} Zr _{0.25} O ₈	1250	3120	37.5	16.2	2.01	1130
24		Pb _{0.90} (La ^{2/3}) _{0.10} (Mg ^{1/3} Nb ^{2/3}) _{0.375} Ti _{0.375} Zr _{0.25} O ₈	1250	3180	30.1	30.5	2.06	1064
25		Pb _{0.85} (La ^{2/3}) _{0.15} (Mg ^{1/3} Nb ^{2/3}) _{0.375} Ti _{0.375} Zr _{0.25} O ₈	1250	3320	13.7	121.6	4.42	981
26		Pb _{0.80} (La ^{2/3}) _{0.20} (Mg ^{1/3} Nb ^{2/3}) _{0.375} Ti _{0.375} Zr _{0.25} O ₈	1250	3190	8.1	139.9	2.20	856
27		Pb _{0.97} (La ^{2/3}) _{0.03} (Mg ^{1/3} Nb ^{2/3}) _{0.05} Ti _{0.50} Zr _{0.45} O ₈	1240	985	39.8	33.7	2.46	830

試料 No.	図面 上の 記号	組 成	F · T ℃	ε	K p	R (Ω)	tan δ (%)	抗折強度 (kg/cm ²)
28	C	Pb _{1.00} (Mg ¹ / ₈ Nb ² / ₈) _{0.025} Ti _{0.45} Zr _{0.525} O ₈	1270	838	47.5	69.3	1.15	813
29		Pb _{0.97} (La ² / ₈) _{0.03} (Mg ¹ / ₈ Nb ² / ₈) _{0.025} Ti _{0.45} Zr _{0.525} O ₈	1240	1130	53.6	31.3	1.07	1077
30		Pb _{0.97} (La ² / ₈) _{0.03} Ti _{0.475} Zr _{0.525} O ₈	1210	814	39.5	24.7	0.58	875
31	D	Pb _{1.00} (Mg ¹ / ₈ Nb ² / ₈) _{0.10} Ti _{0.30} Zr _{0.60} O ₈	1270	1320	58.2	83.6	2.57	724
32		Pb _{0.97} (La ² / ₈) _{0.03} (Mg ¹ / ₈ Nb ² / ₈) _{0.10} Ti _{0.30} Zr _{0.60} O ₈	1230	1480	59.9	42.3	2.51	947
33		Pb _{0.97} (La ² / ₈) _{0.03} (Mg ¹ / ₈ Nb ² / ₈) _{0.10} Ti _{0.275} Zr _{0.625} O ₈	1230	790	37.8	59.8	2.90	697
34		Pb _{1.00} (Mg ¹ / ₈ Nb ² / ₈) _{0.25} Ti _{0.30} Zr _{0.45} O ₈	1270	1020	35.2	43.5	2.88	789
35		Pb _{0.97} (La ² / ₈) _{0.08} (Mg ¹ / ₈ Nb ² / ₈) _{0.25} Ti _{0.275} Zr _{0.45} O ₈	1240	1435	41.1	22.1	2.72	1033
36		Pb _{0.97} (La ² / ₈) _{0.08} (Mg ¹ / ₈ Nb ² / ₈) _{0.25} Ti _{0.275} Zr _{0.475}	1240	945	36.5	52.8	3.28	741
37		Pb _{1.00} (Mg ¹ / ₈ Nb ² / ₈) _{0.575} Ti _{0.385} Zr _{0.00}	1290	4115	54.3	21.0	3.37	892
38		Pb _{0.98} (La ² / ₈) _{0.02} (Mg ¹ / ₈ Nb ² / ₈) _{0.575} Ti _{0.385} Zr _{0.09}	1250	4965	55.7	19.3	3.05	1114
39		Pb _{0.95} (La ² / ₈) _{0.05} (Mg ¹ / ₈ Nb ² / ₈) _{0.575} Ti _{0.385} Zr _{0.09}	1240	5710	48.1	20.5	3.57	1287
40		Pb _{1.00} (Mg ¹ / ₈ Nb ² / ₈) _{0.575} Ti _{0.275} Zr _{0.15} O ₈	1290	3875	40.8	62.2	3.91	775
41		Pb _{0.98} (La ² / ₈) _{0.02} (Mg ¹ / ₈ Nb ² / ₈) _{0.575} Ti _{0.275} Zr _{0.15} O ₈	1250	4632	42.1	35.3	3.85	953
42		Pb _{0.98} (La ² / ₈) _{0.02} (Mg ¹ / ₈ Nb ² / ₈) _{0.575} Ti _{0.25} Zr _{0.175} O ₈	1250	2925	37.6	53.1	4.97	812
43	E	Pb _{1.00} (Mg ¹ / ₈ Nb ² / ₈) _{0.75} Ti _{0.24} Zr _{0.01} O ₈	1270	2853	25.8	75.3	3.15	586
44		Pb _{0.97} (La ² / ₈) _{0.03} (Mg ¹ / ₈ Nb ² / ₈) _{0.75} Ti _{0.24} Zr _{0.01} O ₈	1240	3980	40.4	27.9	2.98	898
45		Pb _{1.00} (Mg ¹ / ₈ Nb ² / ₈) _{0.875} Ti _{0.315} Zr _{0.01} O ₈	1270	4265	42.7	39.5	2.43	795
46		Pb _{0.95} (La ² / ₈) _{0.05} (Mg ¹ / ₈ Nb ² / ₈) _{0.875} Ti _{0.315} Zr _{0.01} O ₈	1240	6930	44.4	24.9	2.38	1183
47		Pb _{0.95} (La ² / ₈) _{0.05} (Mg ¹ / ₈ Nb ² / ₈) _{0.875} Ti _{0.335} O ₈	1240	5840	39.9	31.6	2.63	486
48		Pb _{0.95} (La ² / ₈) _{0.05} (Mg ¹ / ₈ Nb ² / ₈) _{0.775} Ti _{0.315} Zr _{0.01} O ₈	1230	3960	32.6	72.6	2.32	530

9

特許請求の範囲

1 $\text{XPb}(\text{Mg}^{1/8}\text{Nb}^{2/8})\text{O}_2\text{-YpbTiO}_8\text{-ZPbTiO}_8$ 系磁器組成物で三角図表内において
 下記A B C D Eで囲まれた範囲の組成のうち、
 Pbの1部を $\text{La}^{2/8}$ で20モル%まで置換して 5
 なることを特徴とする圧電性磁器組成物。

ただし、A B C D Eの組成は

	X	Y	Z
A	51.5	47.5	1.0
B	5.0	47.5	47.5

10

C	2.5	45.0	52.5
D	10.0	30.0	60.0
E	75.0	24.0	1.0

X+Y+Z=100モル%である。

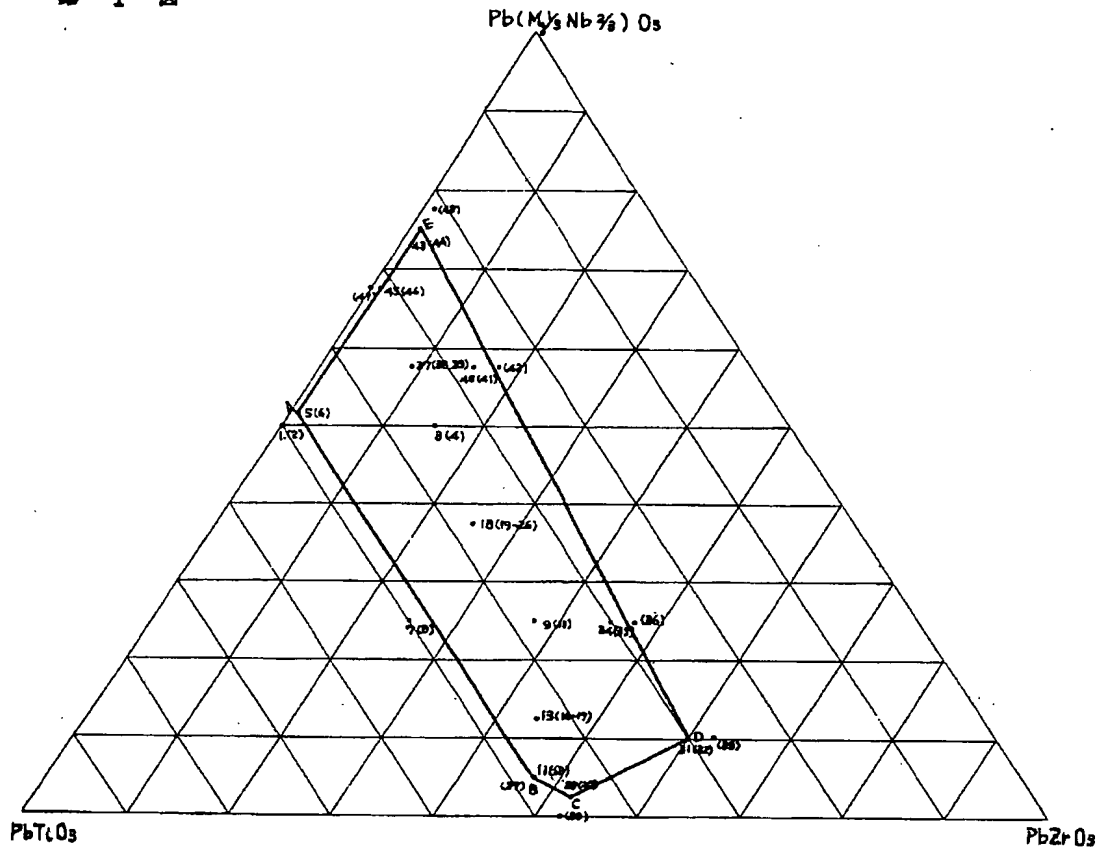
引用文献

特 公 昭 35-15639

Soviet Physics-Solid State 2

10 [11] 1961.5 第2584~2594頁

第 1 図



第 2 図

